

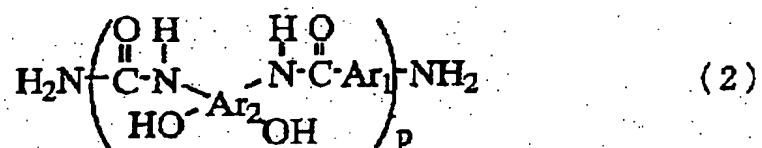
## ABSTRACT

### PROBLEMS

To synthesize a fluorine-containing polybenzoxazole-polyimide which is capable of providing an interlayer insulating film for semiconductor multi-layer wiring having excellent thermal resistance, mechanical strength and water absorption as well as excellent electrical properties.

### CONSTITUTION

A bis(aminophenol) compound is reacted with a dicarboxylic acid diester represented by general formula (1) to synthesize an amine-terminated polyhydroxyamide represented by general formula (2), then it is reacted with an active ester compound in an amount of 0.05 to 0.5 mole based on the bis(aminophenol) compound to produce a polyhydroxyamide-polyimide, and thereafter the polyhydroxyamide-polyimide is subjected to dehydrating ring closure reaction. In the formulae, R is a monovalent organic group and p is an integer of 1 to 100.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236450

(43) 公開日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int. C1.<sup>6</sup>

C 0 8 G 73/22  
73/10  
H 0 1 L 21/312  
21/768

識別記号

F I

C 0 8 G 73/22  
73/10  
H 0 1 L 21/312  
21/90

B  
S

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-40291

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(22) 出願日 平成10年(1998)2月23日

(72) 発明者 渡邊 豪  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内  
(72) 発明者 斎藤 英紀  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

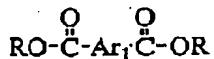
(54) 【発明の名称】含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドの製造方法、及び半導体多層配線用層間絶縁膜

(57) 【要約】

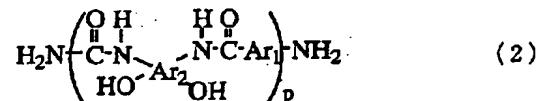
【課題】 耐熱性、機械的強度、吸水率と共に、電気特性に優れた半導体の多層配線用層間絶縁膜を提供することができる、含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドを合成する。

【解決手段】 ビス(アミノフェノール)化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって、一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドを合成し、これにビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量のイミド環を含む活性エステル化合物を反応させて、ポリヒドロキシアミドーポリイミドを生成させた後、該ポリヒドロキシアミドーポリイミドを脱水閉環反応させる。なお、式中、Rは1価の有機基で、pは1~100の整数である。

【化1】



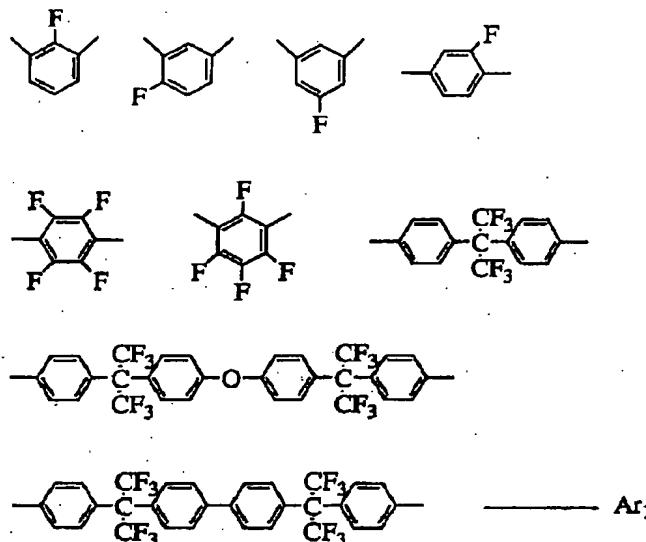
(1)



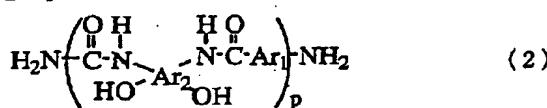
【化3】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビス(アミノフェノール)化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって、一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドを合成し、これにビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量の、イミド環を含む活性エステル化合物を反応させて、ポリヒドロキシアミドーポリイミドを生成させた後、該ポリヒドロキシアミドーポリイミドを脱水閉環反応させることを特徴



## 【化1】



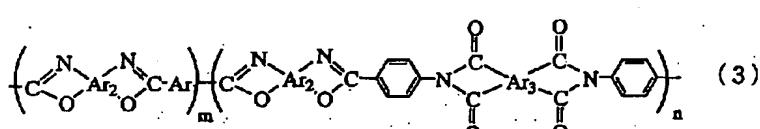
式中、pは1~100の整数で、Ar<sub>1</sub>は一般式(1)におけるAr<sub>1</sub>と同じであり、Ar<sub>2</sub>は、下記の式で示される含フッ素基である。

## 【化4】



30

## 【化5】

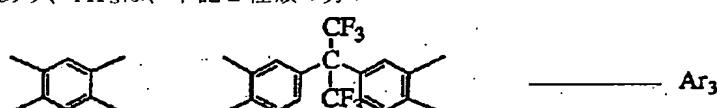


式中、0.05≤n≤0.5、m+n=1で、Ar<sub>1</sub>および

Ar<sub>2</sub>は、それぞれ一般式(1)および一般式(2)におけるAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>と同じであり、Ar<sub>3</sub>は、下記2種類の芳\*

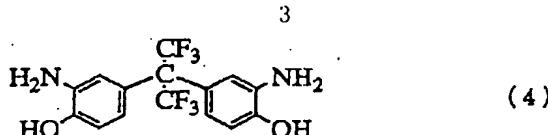
\*香族基の中の1つである。

## 【化6】



【請求項2】 ビス(アミノフェノール)化合物が、化学式(4)で示される(2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンであることを特徴とする、請求項1記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドの製造方法。

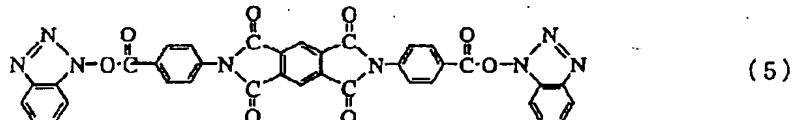
## 【化7】



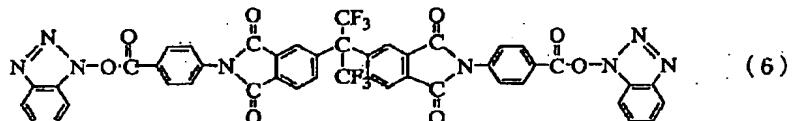
\* 化学式 (5) もしくは化学式 (6) で示されるジカルボン酸ジエステルであることを特徴とする、請求項 1 記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドの製造方法。

## 【化8】

【請求項 3】 イミド環を含む活性エステル化合物が、\*



## 【化9】



【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 に記載された方法により製造された、含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドからなることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜。

20

ノール) 化合物と、ジカルボン酸ジハライドあるいはジカルボン酸ジエステルの、仕込み比で制御されるのが一般的であるが、反応性の低い成分を用いた場合、それでは高分子量のポリマーが得られない。

【0004】 例え、一般式 (7) で示される酸成分と 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを、適当な条件で反応させることにより活性エステルを合成し、それとビス(アミノフェノール) 化合物を、有機溶媒中で適当な温度、好ましくは 50～100℃ の条件で反応させることにより、含フッ素ポリヒドロキシアミドを合成できる。

活性エステルを合成する方法の他に、酸クロライドを経由する方法も考えられるが、電子材料向けの用途では、

不良の原因となる塩素イオン不純物が取り除きにくいといふ問題点があり、活性エステルを経由する方法が好ましい。

## 【0005】

## 【化10】



式中、 $\text{Ar}_1$  は、下記 9 種類の含フッ素基の中から選ばれた 1 つである。

## 【0006】

## 【化2】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の多層配線用層間絶縁膜の素材として優れた特性を有する、含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドの製造方法、および、それを用いた多層配線用層間絶縁膜に関するものである。

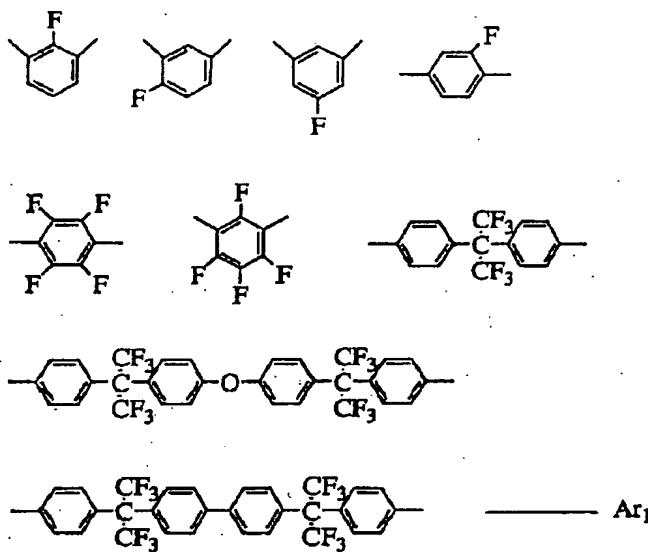
## 【0002】

【従来の技術】 化学気相成長法などで形成した二酸化シリコンを用いた無機絶縁膜と比べて、高い平坦性を有する有機絶縁膜が、多層配線構造を有する半導体素子の、配線間の層間絶縁膜として盛んに研究されている。優れた耐熱性と電気特性を有する、ポリベンゾオキサゾール樹脂もその一つである。

【0003】 ポリベンゾオキサゾール樹脂は一般に、ビス(アミノフェノール) 化合物と、ジカルボン酸ジハライドあるいはジカルボン酸ジエステルの反応により得られる、ポリヒドロキシアミドを脱水閉環反応させて得られる。得られるポリマーの分子量は、ビス(アミノフェ

5

6



【0007】しかし上記の方法では、高分子量のポリマーは得られない。高分子量のポリマーが得られなければ、引張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械特性が悪くなり、本来ポリベンゾオキサゾール樹脂が有する優れた耐熱性や電気特性が活かされないという問題があった。また、特開平3-200838号公報では、良好な熱安定性とフィルム形成性を有する、ポリベンゾオキサゾールーポリイミド交換共重合体が開示されている。しかしながら、ポリベンゾオキサゾールと比べると、カルボニル基の割合が多く、吸水率が大きくなってしまう。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の有機絶縁膜用樹脂のこのような問題点を解決し、耐熱性、機械的強度、吸水率と共に、電気特性に優れた半導体の多層配線用層間絶縁膜を提供することを目的としたものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来反応性が低く、高分子量のポリマーが得れなかつたポリベンゾオキサゾールに、イミド環部分を導入することによって高分子量化し、かつ優れた性質を維持するようなポ

リマーの開発に鋭意努力した結果、その合成方法を見い出し本発明を完成するに至ったものである。

【0010】即ち本発明は、ビス(アミノフェノール)20化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって、一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドを合成し、これにビス(アミノフェノール)化合物に対して0.05~0.5モル量の、イミド環を含む活性エステル化合物を反応させて、ポリヒドロキシアミドーポリイミドを生成させた後、該ポリヒドロキシアミドーポリイミドを脱水閉環反応させることを特徴とする、一般式(3)で示される含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドの製造方法である。

#### 【0011】

##### 【化1】



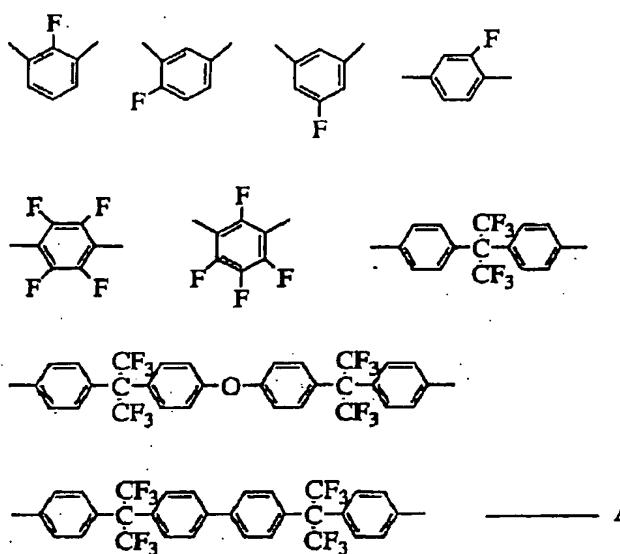
式中、Rは1価の有機基で、Ar<sub>1</sub>は、下記9種類の含フッ素基の中から選ばれた1つである。

#### 【0012】

##### 【化2】

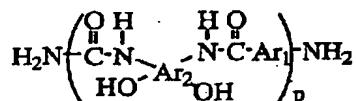
7

8



【0013】

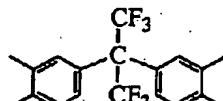
【化3】



20

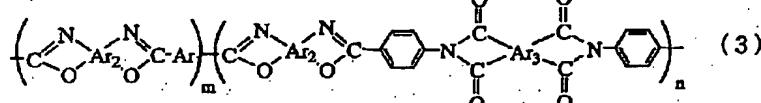
【0014】

【化4】

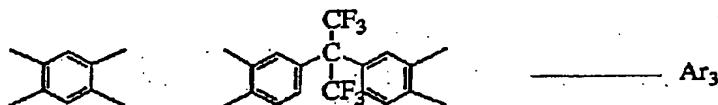


—— Ar2

式中、pは1～100の整数で、Ar<sub>1</sub>は一般式(1)におけるAr<sub>1</sub>と同じであり、Ar<sub>2</sub>は、下記の化学式で示される含フッ素基である。



式中、0.05≤n≤0.5、m+n=1で、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、それぞれ一般式(1)および一般式(2)におけるAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>と同じであり、Ar<sub>3</sub>は、下記2種類の芳\*



—— Ar3

【0017】またさらには、前記の方法により製造された、含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなることを特徴とする、半導体の多層配線用層間絶縁膜である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式(3)で表される含フッ素ポリベンゾオキサゾール-ポリイミド樹脂は、ビス(アミノフェノール)化合物と、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られる、一般式(2)で示されるアミン末端のポリヒドロキシアミドに、イミド環を含む活性エステル化合物を、ビス(アミノフェノール)化合物に対して0.5～0.5モル量反応させて、ポリヒドロキシアミド-ポリイミドを生成させた後、これを脱水閉環反応させ

\*香族基の中の1つである。

【0016】

【化6】

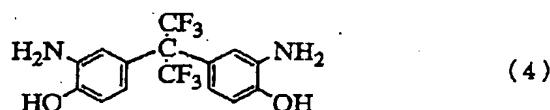
ることにより製造される。

【0019】本発明において使用されるビス(アミノフェノール)化合物の例としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられるが、中でも化学式(4)で示される、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが、特に好ましい。

【0020】

50

【化7】



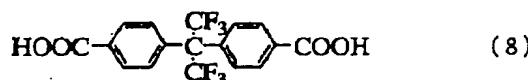
【0021】また、一般式(1)で示されるジカルボン酸ジエステルとしては、2-フルオロイソフタル酸、4-フルオロイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸などのジエステルを初め、相当する公知の化合物すべてが使用できるが、2, 4, 5,

10

6-テトラフルオロイソフタル酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテレフタル酸、および、化学式(8)、(9)、および(10)で示されるジカルボン酸から得られる、ジカルボン酸ジエステルが好適に使用できる。

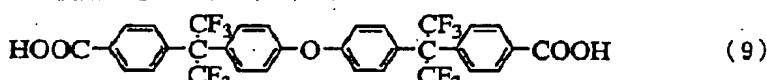
【0022】

【化11】



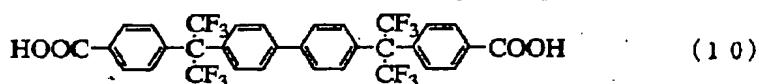
10 【0023】

【化12】



【0024】

\* \* 【化13】



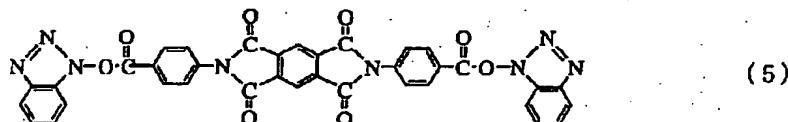
【0025】本発明では、ビス(アミノフェノール)化合物とジカルボン酸ジエステルとの反応によって得られた、アミン末端のポリヒドロキシアミドの溶液に、化学式(5)や化学式(6)で示されるイミド環を含むジカルボン酸の活性エステルを適量添加し反応させることにより、高分子量のポリヒドロキシアミドポリイミドを得ることに成功した。それをさらに脱水閉環させることにより、ポリベンゾオキサゾールーポリイミド樹脂を製造するが、この方法を用いると高分子量のポリマーが得られるだけでなく、少量のイミド環含有エステルの添加で効果を発揮できるため、耐熱性、吸水性、電気特性などの物性をほとんど低下させることができない。

【0026】本発明で用いるイミド環を含む活性エステルとしては、化学式(5)で示される、p-アミノ安息※

※香酸とピロメリット酸二無水物の反応で生成したジカルボン酸化合物に、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを反応させて得られる活性エステルや、化学式(6)で示される、p-アミノ安息香酸と4, 4'-ヘキサフルオロイソブリデンビスフタル酸二無水物の反応で生成したジカルボン酸化合物に、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを反応させて得られる活性エステルなどが挙げられる。また、p-アミノ安息香酸の代わりに、m-アミノ安息香酸も使用できる。これ以外の活性エステルも、単離できるものであれば用いることができるが、電気特性、耐熱性などの物性を考慮した場合、前記のものがふさわしい。

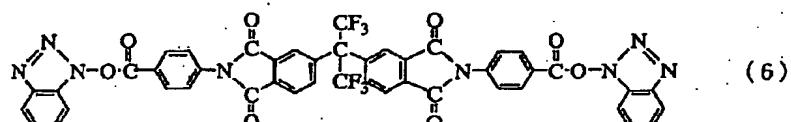
20 【0027】

【化8】



【0028】

★ ★ 【化9】



【0029】

【実施例】以下、具体例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0030】(実施例1)先ず、p-アミノ安息香酸2.94gとピロメリット酸二無水物2.18gを、冰酢酸30ml中で4時間還流させて、白色粉末を得る。この懸濁液を濾過し、40mlのイソプロピルアルコール

(以下、IPAと略記する)で洗浄し乾燥させる。この化合物4.76gと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(以下、HBTと略記する)2.70gを、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略記する)24.8gに溶かしながら、ジクロヘキシルカルボジイミド(以下、DCCと略記する)溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶かしたもの)を0~5°Cで滴下した後、室温にもどして、24時間攪拌する。この反応液を

濾過して、生成したジシクロヘキシルカルボジウレア（以下、DCUと略記する）を取り除き、濾液を30mlの水に投入し、活性エステルの沈殿を得た。これをさらに、IPA60mlを使って洗浄し、40℃で72時間乾燥させて、白色粉末状の活性エステルを得た。

【0031】次に、5-フルオロイソフタル酸1.84gとHBT2.70gを、NMP56.6gに溶かしながら、DCC溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶かしたもの)を0~5℃で滴下した後、室温にもどして、24時間攪拌する。この反応液に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン（以下、BisAPAFと略記する）4.07gを、NMP6.95gに溶かしたもの添加し、75℃で24時間反応させた。さらに、前記の活性エステル0.89gを添加し、窒素雰囲気下75℃で攪拌しながら、24時間反応させた。反応液を濾過することにより、生成したDCUを取り除き、濾液を水182ml/IPA45.5mlの混合溶媒中に投入し、ポリヒドロキシアミドーポリイミド樹脂の沈殿を得た。乾燥後、グルバーミエイションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記）（ポリスチレン換算）により分子量を測定したことろ、重量平均分子量で2万4千であった。

【0032】このポリヒドロキシアミドーポリイミド樹脂をNMPに溶かし、濃度20wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液を、スピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、オープンを用いて120℃で10分、150℃で1時間、さらに275~350℃で3時間乾燥させた。この乾燥処理により、加熱脱水閉環が起こり、褐色透明の強靭なフィルムが得られた。熱重量分析（空気中、昇温速度10℃/分）により熱分解開始温度を測定したことろ、約440℃であった。また、フィルムの誘電率は1MHzで2.8で、吸水率は8.5%RHの条件で0.4%であった。

【0033】（実施例2）実施例1において、ジカルボン酸として5-フルオロイソフタル酸の代わりに、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸2.38gを用いた他は、実施例1と同様に操作を行ない、ポリヒドロキシアミドーポリイミド樹脂を得た。得られたポリマーの分子量（ポリスチレン換算）は、重量平均分子量で2万2千であった。また、実施例1と同様の方法で、強靭な黄褐色透明のフィルムを得た。得られたフィルムの熱分解開始温度は約416℃、誘電率は1MHzで2.7で、吸水率は0.3%であった。

【0034】（実施例3）実施例1において、ジカルボン酸として5-フルオロイソフタル酸の代わりに、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.92gを用いた他は、実施例1と同様の操作を行ない、ポリヒドロキシアミドーポリイミド樹脂を得た。得られたポリマーの分子量（ポリスチレン換算）

は、重量平均分子量で2万9千であった。また、実施例1と同様の方法で、強靭な黄褐色透明のフィルムを得た。得られたフィルムの熱分解開始温度は約412℃、誘電率は1MHzで2.5で、吸水率は0.3%であった。

【0035】（実施例4）実施例1において、ピロメット酸二無水物の代わりに、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビスフタル酸二無水物4.98gを用い、ジカルボン酸として5-フルオロイソフタル酸の代

10わりに、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.92gを用いた他は、実施例1と同様の操作を行ない、ポリヒドロキシアミドーポリイミド樹脂を得た。得られたポリマーの分子量（ポリスチレン換算）は、重量平均分子量で2万8千であった。また、実施例1と同様の方法で、強靭な殆ど無色の透明なフィルムを得た。得られたフィルムの熱分解開始温度は約396℃、誘電率は1MHzで2.5で、吸水率は0.2%であった。

【0036】（比較例1）ジカルボン酸として、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.92gとHBT2.70gとを、NMP56.6gに溶かしながら、DCC溶液(DCC4.12gをNMP4.7gに溶かしたもの)を、0~5℃で滴下した後、室温にもどして、24時間攪拌する。この反応液に、BisAPAF4.07gをNMP6.95gに溶かしたもの添加し、窒素雰囲気下75℃で24時間反応させた。反応液を濾過することにより、生成したDCUを取り除き、濾液を水182ml/IPA45.5mlの混合溶媒中に投入して、ポリヒドロキシアミド樹脂の沈殿を得た。乾燥後GPC（ポリスチレン換算）により分子量を測定したことろ、重量平均分子量で7千に過ぎなかつた。

【0037】このポリヒドロキシアミド樹脂をNMPに溶かし、濃度20wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液を、スピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、オープンを用いて120℃で10分、150℃で1時間、275~350℃で3時間乾燥させた。この乾燥処理により、一応褐色透明の塗膜にはなったが、得られたフィルムは非常に脆く、フィルムとしては実用的なものではなかった。参考のため熱分解開始温度を測定したことろ約400℃で、誘電率は1MHzで2.5であった。

【0038】  
【発明の効果】本発明の方法により製造した含フッ素ポリベンゾオキサゾールーポリイミドは、耐熱性、機械的強度、電気的特性の点で優れ、従来の方法では得られなかつた丈夫なフィルムを提供することが可能、また、優れた半導体の多層配線用層間絶縁膜を与えるもので、工業的価値の高いものである。